

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 9月20日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-276309

[ST.10/C]:

[JP2002-276309]

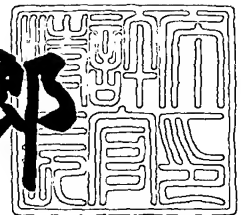
出 願 人  
Applicant(s):

日亜化学工業株式会社

2003年 7月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3052861

【書類名】 特許願

【整理番号】 12002113K2

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 長浜 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 佐野 雅彦

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 柳本 友弥

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 坂本 恵司

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代表者】 小川 英治

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-198761

【出願日】 平成14年 7月 8日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-218199

【出願日】 平成14年 7月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010526

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物半導体素子の製造方法及び窒化物半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向する二つの主面を有する導電性基板の一方の主面上に、少なくとも、1 層以上の p 型窒化物半導体層と、 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ ) から成る井戸層と  $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$  ( $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d \leq 1$ ) から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有する活性層と、1 層以上の n 型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子の製造方法であって、

対向する二つの主面を有し、上記 n 型及び p 型窒化物半導体層よりも大きな熱膨張係数を有する絶縁性成長用基板の一方の主面上に、少なくとも、n 型窒化物半導体層と、活性層と、p 型窒化物半導体層と、を成長させて接合用積層体を形成し、

上記 p 型窒化物半導体層の上に 1 層以上の金属層から成る第 1 の接合層を設ける一方、対向する二つの主面を有し、上記 n 型及び p 型窒化物半導体層よりも大きく、かつ上記成長用基板と同じか小さい熱膨張係数を有する導電性基板の一方の主面上に 1 層以上の金属層から成る第 2 の接合層を設け、第 1 の接合層と第 2 の接合層とを対向させて、接合用積層体と導電性基板とを加熱圧接して接合し、

上記接合用積層体の絶縁性成長用基板を除去する窒化物半導体素子の製造方法

【請求項 2】 上記第 1 の接合層が、上記 p 型窒化物半導体層に接して形成されたオーミック電極層を有する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 上記第 1 の接合層と上記第 2 の接合層が、それぞれ第 1 の共晶形成層と第 2 の共晶形成層を有し、接合時には、第 1 及び第 2 の共晶形成層を構成する金属が互いに拡散して共晶を形成する請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 上記井戸層及び障壁層が、それぞれ、 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$  ( $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $a + b < 1$ ) と、 $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$  ( $0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$ ) とであり、かつ上記 n 型窒化物半導体が Al を含む請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項5】 上記絶縁性成長用基板の一方の主面に接して、 $Ga_eAl_{1-e}N$  ( $0 < e \leq 1$ ) から成るバッファ層と、アンドープのGaN及びn型不純物をドーピングしたGaNのいずれかから成る高温成長層と、を含む下地層を設ける請求項1から4のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項6】 上記絶縁性成長用基板を除去後、上記バッファ層及び高温成長層を除去する請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 上記絶縁性成長用基板の他方の主面の全面に電磁波を照射して絶縁性成長用基板を除去する請求項1から6のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項8】 上記窒化物半導体素子の表面の少なくとも一部に、蛍光物質を含有するコーティング層を形成する請求項1から7のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項9】 対向する二つの主面を有し、窒化物半導体よりも大きい熱膨張係数を有する導電性基板と、

該導電性基板の一方の主面上に形成され、共晶層を有する接合層と、

該接合層の上に形成された1層以上のp型窒化物半導体層と、

該p型窒化物半導体層の上に形成され、少なくとも、 $Al_aIn_bGa_{1-a-b}N$  ( $0 < a \leq 1$ ,  $0 < b \leq 1$ ,  $a + b < 1$ ) から成る井戸層と $Al_cIndGa_{1-c-d}N$  ( $0 < c \leq 1$ ,  $0 \leq d \leq 1$ ,  $c + d < 1$ ) から成る障壁層とを有する活性層と、

該活性層の上に形成されたAlを含む1層以上のn型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子。

【請求項10】 上記のp型窒化物半導体層は、 $Al_fGa_{1-f}N$  ( $0 < f < 1$ ) から成るp型コンタクト層を有する請求項9記載の窒化物半導体素子。

【請求項11】 上記p型コンタクト層は、上記導電性基板側でp型不純物濃度が高く、かつ、Alの混晶比が小さくなる組成勾配を有する請求項10記載の窒化物半導体素子。

【請求項12】 上記p型コンタクト層は少なくとも2層からなり、該2層は、p電極と接して形成された $Al_gGa_{1-g}N$  ( $0 < g < 0.05$ ) 層と、

活性層側に形成された  $\text{Al}_h\text{Ga}_{1-h}\text{N}$  ( $0 < h < 0.1$ ) 層とからなり、 $\text{Al}_g\text{Ga}_{1-g}\text{N}$  層は  $\text{Al}_h\text{Ga}_{1-h}\text{N}$  層より高い p 型不純物濃度を有する請求項 11 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 13】 上記窒化物半導体素子が発光素子であって、該発光素子からの光を吸収し、該光と異なる波長の光を発光する蛍光物質を含有するコーティング層を発光素子の表面の少なくとも一部に形成してなる請求項 9 から 12 のいずれか一つに記載の窒化物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光ダイオード素子 (LED)、レーザダイオード素子 (LD) 等の発光素子、太陽電池、光センサ等の受光素子、あるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに用いられる窒化物半導体 ( $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ,  $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x + y \leq 1$ ) を用いた窒化物半導体発光素子の製造方法、さらに詳しくは紫外領域で発光する窒化物半導体発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

サファイアは、そのエピタキシャル成長工程の高温アンモニア雰囲気中における安定性の為、高効率の窒化物半導体の発光素子を成長させる為の基板として望ましいものであることは実証されている。具体的にはサファイア基板上に成長させた窒化物半導体素子は高輝度青色 LED、純緑色 LED や LD (レーザダイオード) に利用されており、その用途はフルカラーディスプレイや信号表示機、イメージスキャナー、光ディスク用光源等大容量の情報を記憶する DVD 等のメディアや通信用の光源、又は印刷機器等である。さらに電界効果トランジスタ (FET) のような電子デバイスへの応用も期待されている。

【0003】

窒化物半導体は有望な半導体材料でありながら、バルク単結晶の製造が難しい。したがって、現状ではサファイア、SiC 等の異種基板の上に有機金属気相成

長法（MOCVD）を利用してGa<sub>2</sub>Nを成長させるヘテロエピタキシ技術が汎用されている。特にサファイア基板を用いる場合はサファイア基板上に600℃程度の低温でAlGa<sub>2</sub>Nを緩衝層として形成後、その上に窒化物半導体層を成長させる方法が使用されている。これにより、窒化物半導体層の結晶性向上が実現された。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、サファイアは熱伝導率が悪い絶縁体であり、これにより素子は限定された構造となってしまふ。例えば、GaAsやGaPのような導電体基板であれば、電気接触部（電極）を半導体装置の上面に1つ、また底面にはもう1つの接触部を設けることができるが、サファイア上に成長させた発光素子は上面（同一面）に2つの電気接触部を設けることになる。そのため、サファイア等の絶縁体基板を用いると、導電体基板に比べて同一基板面積における有効発光面積を狭めてしまふ。さらに、絶縁体基板を用いた場合、同一φのウェハ－から取れる素子（チップ）数が少ないことになる。

## 【0005】

また、サファイア等の絶縁体基板を用いた窒化物半導体素子はフェイスアップ型やフェイスダウン型があるが、これらは同一面に両電極を有するため、電流密度が局部的に高くなり素子（チップ）が発熱する。また、電極に対するワイヤーボンディング工程においてp<sub>+</sub>n<sub>+</sub>両電極にそれぞれワイヤーが必要なためチップサイズが大きくなりチップの収率が落ちる。更にサファイアは硬度が高く、六方晶の結晶構造である。そのため、サファイアを成長基板として使われた場合はサファイア基板をスクライブによりチップ分離する必要があり、他の基板に比べて製造工程を増加しなければならない。

## 【0006】

そこで、本発明は上記問題を鑑み、窒化物半導体の積層体の一方の主面にp電極が形成され、他方の主面にn電極が形成されるような、両電極が向かい合う対向電極構造を形成した窒化物半導体素子、及びその製造方法を提供することにある。

## 【 0 0 0 7 】

さらにまた、近年、紫外領域で発光するLEDが実用可能となっている。図2は、紫外領域で発光する窒化物半導体素子の構造の一例を示す模式図である。サファイヤ基板51上に、GaNバッファ層52、n型GaNコンタクト層53、n型AlGaNクラッド層54、InGaN活性層55、p型AlGaNクラッド層56、p型GaNコンタクト層57が積層され、そして、p型GaNコンタクト層57の上にはp電極58、エッチングにより露出させたn型GaNコンタクト層53の上にはn電極59が形成されている。活性層のIn組成比を変化させることにより発光波長を変化させることができ、In組成比を小さくすることにより発光波長の短波長化が図られている。

## 【 0 0 0 8 】

しかしながら、発光波長を短く、例えばGaNのバンドギャップである365nmよりも短くしようとする、活性層として従来用いられているInGaNの量子井戸構造を用いることが困難となり、十分な発光出力が得られないという問題もある。さらには、コンタクト層などのGaNの吸収により光取り出し効率が著しく低下するという問題もある。

## 【 0 0 0 9 】

そこで、本発明の別の目的は、上記課題を解決し、電流分布を均一化して素子の発熱を抑制することを可能とし、さらに紫外領域においても高い発光出力を有する窒化物半導体素子及びその製造方法を提供することである。

## 【 0 0 1 0 】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明の窒化物半導体素子の製造方法は、対向する二つの主面を有する導電性基板の一方の主面上に、少なくとも、1層以上のp型窒化物半導体層と、 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ ) から成る井戸層と $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$  ( $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d \leq 1$ ) から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有する活性層と、1層以上のn型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子の製造方法であって、対向する二つの主面を有し、上記n型及びp型窒化物半導体層



よりも大きな熱膨張係数を有する絶縁性成長用基板の一方の主面上に、少なくとも、n型窒化物半導体層と、活性層と、p型窒化物半導体層と、を成長させて接合用積層体を形成し、上記p型窒化物半導体層の上に1層以上の金属層から成る第1の接合層を設ける一方、対向する二つの主面を有し、上記n型及びp型窒化物半導体層よりも大きく、かつ上記成長用基板と同じか小さい熱膨張係数を有する導電性基板の一方の主面上に1層以上の金属層から成る第2の接合層を設け、第1の接合層と第2の接合層とを対向させて、接合用積層体と導電性基板とを加熱圧接して接合し、上記接合用積層体の絶縁性成長用基板を除去することを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の製造方法によれば、絶縁性成長用基板（以下、成長用基板と称す。）上に上記の活性層を含む窒化物半導体層を成長させ、次いでp型窒化物半導体層上に形成した第1の接合層と導電性基板側の第2の接合層とを介して接合用積層体と導電性基板とを接合し、次いで成長用基板を除去するようにしたので、p型窒化物半導体層の上にはp型電極、そして露出させたn型窒化物半導体層の上にはn型電極を形成することができる。これにより、p電極とn電極とを対向して配置することができるので、電流分布を均一化して素子の発熱を抑制することが可能となる。これにより、紫外領域においても発光出力の高い窒化物半導体素子を提供することが可能となる。

## 【 0 0 1 2 】

また、導電性基板の熱膨張係数が窒化物半導体よりも大きいので、以下の効果を有している。すなわち、導電性基板を接合した接合用積層体から成長用基板を剥離により除去する場合、剥離の際、窒化物半導体層のp型窒化物半導体層側には引張り応力に代わって圧縮応力が働く。しかし、導電性基板の熱膨張係数が窒化物半導体よりも大きいので、導電性基板から窒化物半導体層に働く引張り応力がその圧縮応力を打ち消すように作用する。そのため、剥離の際における窒化物半導体層の欠けや割れを防止することができる。

## 【 0 0 1 3 】

しかしながら、導電性基板の熱膨張係数が窒化物半導体よりも大きいだけでは

、窒化物半導体層の欠けや割れ十分に防止することはできなかった。これは、導電性基板を接合する際の窒化物半導体層の p 型窒化物半導体層側に働く引張り応力の大きさは、成長用基板と窒化物半導体層との接合界面での格子不整合差に起因するものであるからである。発明者らは鋭意研究した結果、この欠けや割れを防止するためには、導電性基板を選択する際、導電性基板と成長用基板の熱膨張係数の関係に着目し、導電性基板を接合する際の、導電性基板の熱膨張係数を成長用基板の熱膨張係数と同じあるいは小さくすることで、窒化物半導体層の欠けや割れを大幅に低減し、歩留において信頼性の高い窒化物半導体素子を得ることが可能となった。つまり、成長用基板と窒化物半導体層と導電性基板との 3 つの熱膨張係数をそれぞれ A、B、C としたとき、「 $A = C > B$ 」もしくは「 $A > C > B$ 」とする。

## 【 0 0 1 4 】

ここで、剥離する前の窒化物半導体層に生じる圧縮応力及び引張り応力は成長用基板と窒化物半導体層との接合界面での格子不整合差に起因するものであり、剥離した後の窒化物半導体層に生じる圧縮応力及び引張り応力は、導電性基板と窒化物半導体層との接合界面での格子不整合差に起因するようになる。また、剥離する際に、窒化物半導体層は、成長用基板と窒化物半導体層との格子不整合によって生じていた引張り応力及び圧縮応力を打ち消そうとし、p 型窒化物半導体層側では引張り応力から圧縮応力に変わる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明では、この窒化物半導体層の p 型窒化物半導体層側で変化する引張り応力の大きさよりも圧縮応力の大きさと等しいか、小さくすることができ、窒化物半導体層の欠けや割れを大幅に低減することができると考えられる。

## 【 0 0 1 6 】

さらに、成長用基板を剥離する際に発生する圧縮応力及び引張り応力は、剥離された瞬間に突然発生するもので、窒化物半導体に与えるダメージは非常に大きい。例えば成長用基板に窒化物半導体層を成長させた際にも熱膨張係数の差によって、圧縮応力や引張り応力が生じるが、たとえその値が同じであったとしても、瞬間に突然発生する方が、窒化物半導体に与えるダメージは大きいものとなる

。そこで、より好ましくは導電性基板の熱膨張係数を成長用基板の熱膨張係数よりも小さくすることで、窒化物半導体層の欠けや割れをさらに低減することができ好ましい。もし導電性基板の熱膨張係数が成長用基板のそれよりも大きい場合、剥離の際に窒化物半導体層の p 型窒化物半導体層側では引張り応力よりもさらに大きな圧縮応力が発生し、欠けや割れが起こりやすい。

## 【 0 0 1 7 】

また、本発明の製造方法は、上記第 1 の接合層が p 型窒化物半導体層の直上に形成されたオーミック電極層を含むことが好ましい。さらに、第 1 の接合層が第 1 の共晶形成層を有し、かつ、第 2 の接合層が第 2 の共晶形成層を有することが好ましい。接合時には、第 1 及び第 2 の共晶形成層のそれぞれを構成する金属が互いに拡散して共晶を形成するので、接合力を高めることができる。

## 【 0 0 1 8 】

本発明は、活性層が  $\text{Al}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $a + b \leq 1$ ) から成る窒化物半導体素子に関するもので、 $\text{AlInGa}\text{N}$  系で発光する発光素子において、様々な波長の光を発光する素子に適応可能であるが、特に 380 nm 以下の紫外領域の窒化物半導体素子においてさらに特別な効果を奏する。本発明は、 $\text{InAlGa}\text{N}$  の 4 元混晶から成る井戸層と、少なくとも  $\text{Al}$  を含む窒化物半導体から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有する活性層を有し、380 nm 以下の短波長領域に好適に使用可能な窒化物半導体素子の製造方法である。上記の活性層は、井戸層が  $\text{InAlGa}\text{N}$  の 4 元混晶から形成されているので、構成元素数を最小限にしながら結晶性の悪化を抑制することができ、かつ発光効率を高めることができる。また、障壁層に少なくとも  $\text{Al}$  を含む窒化物半導体を用いることにより井戸層よりもバンドギャップエネルギーを大きくして発光波長に合わせた量子井戸構造の活性層を形成できるとともに、活性層内の結晶性を良好に保つことができる。

## 【 0 0 1 9 】

また、特に 380 nm 以下の紫外領域の窒化物半導体素子においては、上記成長用基板の一方の主面に接して、 $\text{Ga}_e\text{Al}_{1-e}\text{N}$  ( $0 < e \leq 1$ ) から成るバッファ層と、アンドープの  $\text{Ga}\text{N}$  及び n 型不純物をドーピングした  $\text{Ga}\text{N}$  のいずれか

から成る高温成長層と、を含む下地層を設けることができる。下地層はその上に成長させる窒化物半導体の結晶性を向上させる効果を有する。さらに、アンドープのGaNまたはn型不純物をドーブしたGaNのいずれかから成る高温成長層は、この層を成長させることで、その上に成長させる窒化物半導体層の結晶性を大きく向上させることができる。結晶性の良い窒化物半導体素子を得るためには、成長用基板、さらにはバッファ層の上に高温でGaN層を成長させることが必要となる。この層を成長させずに活性層等を成長させても結晶性が非常に悪く、窒化物半導体発光素子などにおいては、発光出力が非常に弱く、実用的でない。

## 【 0 0 2 0 】

このように、GaNからなる高温成長層を設けることで、結晶性の良い窒化物半導体素子を得ることができるが、下地層およびこの高温成長層としてGaNを含む場合、紫外領域ではGaNの自己吸収により、活性層からの光の一部がこのGaN層で吸収されてしまい、発光出力が低下してしまう。本発明においては、導電性基板を接合した後、成長用基板と下地層および高温成長層のGaNとを除去するようにしたので、素子を構成する窒化物半導体の結晶性を良好に維持しながら、自己吸収を抑制することが可能となる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明は、高温成長層の上にさらに、組成傾斜層を設けても良い。この組成傾斜層は、高温成長層と、その上に成長させる窒化物半導体との格子不整合を緩和させるためのもので、高温成長層の組成から、その上に成長させる窒化物半導体層の組成へと組成比を変化させていく。たとえば高温成長層がアンドープのGaNであり、上に成長させる窒化物半導体層が $\text{Al}_v\text{Ga}_{1-v}\text{N}$ のn型クラッド層であるとき、高温成長層とn型クラッド層との間にGaNから $\text{Al}_v\text{Ga}_{1-v}\text{N}$ へとAlの混晶比を徐々に大きくしていく組成傾斜層を設ける。この組成傾斜層は特に、結晶性を回復する役割を持つGaNを有しない紫外領域で発光するLEDにとくに有効で、非常に欠陥が少なく、結晶性の良い窒化物半導体層を積層することが可能となる。また、この組成傾斜層は、導電性を決定する不純物を傾斜して設けた変調ドーブとしても良い。たとえば上に成長させる窒化物半導体層がSiドーブの $\text{Al}_v\text{Ga}_{1-v}\text{N}$ である場合、組成傾斜層を、アンドープか

ら、n型クラッド層のSi濃度へと不純物濃度を大きくしていく構造とすることで、さらに欠陥が少なく、結晶性の良い窒化物半導体層を積層することが可能となる。

## 【0022】

また、本発明の製造方法では、絶縁性成長用基板を除去後、バッファ層及び高温成長層を除去することができる。

## 【0023】

また、本発明の製造方法では、上記の除去する工程において、成長用基板の他方の主面の全面に電磁波を照射して成長用基板と下地層とを除去することができる。

## 【0024】

本発明の窒化物半導体素子は、特に380nm以下の紫外領域の窒化物半導体素子では、対向する二つの主面を有し、窒化物半導体よりも大きい熱膨張係数を有する導電性基板と、該導電性基板の一方の主面上に形成され、共晶層を有する接合層と、該接合層の上に形成された1層以上のp型窒化物半導体層と、該p型窒化物半導体層の上に形成され、少なくとも、 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$  ( $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $a + b < 1$ ) から成る井戸層と $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$  ( $0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$ ) から成る障壁層とを有する活性層と、該活性層の上に形成されたAlを含む1層以上のn型窒化物半導体層と、を有することを特徴とする。ここで、接合層は、前述の第1の接合層と第2の接合層とから構成され、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層とは互いに拡散して共晶層を形成している。

## 【0025】

また、本発明の窒化物半導体素子、特に380nm以下の紫外領域の窒化物半導体素子では、上記のp型窒化物半導体層は、 $Al_f Ga_{1-f}N$  ( $0 < f < 1$ ) から成るp型コンタクト層を有し、そのp型コンタクト層には、導電性基板側でp型不純物濃度が高く、かつ、Alの混晶比が小さくなる組成勾配を有するものを用いることができる。この場合、組成勾配は、連続的に組成を変化させても、あるいは、不連続に段階的に組成を変化させても良い。

## 【0026】

また、本発明の窒化物半導体素子、特に380nm以下の紫外領域の窒化物半導体素子では、上記p型コンタクト層は少なくとも2層からなり、その2層は、導電性電極側に形成された $Al_gGa_{1-g}N$  ( $0 < g < 0.05$ ) から成る第1のp型コンタクト層と、活性層側に形成された $Al_hGa_{1-h}N$  ( $0 < h < 0.1$ ) から成る第2のコンタクト層とからなり、第1のコンタクト層は第2のコンタクト層より高いp型不純物濃度を有するものを用いることができる。しかしながら、p型コンタクト層は、必ずしも $Al_fGa_{1-f}N$  ( $0 < f < 1$ ) である必要はなく、 $GaN$ でもよい。これはp型コンタクト層はp電極を形成するための層であり、p電極とオーミック性が得られれば良く、厚膜で形成する高温成長層と比較して膜厚は薄くても良いからであり、p型コンタクト層に $GaN$ を用いても、この層における自己吸収による光取り出し効率の低下はそれほど大きいものではないからである。

## 【0027】

また、本発明の製造方法によると、窒化物半導体素子の表面の少なくとも一部に、蛍光物質を含有するコーティング層を形成することを特徴とする。また、本発明の発光素子は、発光素子からの光を吸収し、その光と異なる波長の光を発光する蛍光物質を含有するコーティング層を発光素子の表面の少なくとも一部に形成してなることを特徴とする。

## 【0028】

本発明の素子、特に発光素子において、導電性基板と接合させて形成された窒化物半導体素子に、活性層の $Al_aIn_bGa_{1-a-b}N$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $a + b \leq 1$ ) からの光の一部もしくは全部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有されたコーティング層を形成することで、様々な波長の光を発光することができる。特にYAGを含有させることで、白色光を発光することができ、照明用光源など用途も格段に広がる。

## 【0029】

また、光の一部もしくは全部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質について、可視光を吸収して異なる光を発する材料は限られており、材料の選択性

に問題がある。しかしながら、紫外光を吸収して異なる光を発する材料は非常に多く、様々な用途に応じてその材料を選択することができる。材料が選択できる要因の一つとしては、紫外光で吸収する蛍光物質は光の変換効率が可視光の変換効率と比べて高いということである。特に白色光においては、演色性の高い白色光を得るなど、可能性はさらに広がる。本発明は、紫外領域で発光する窒化物半導体素子において、自己吸収の少ない窒化物半導体発光素子が得られ、さらに蛍光物質をコーティングすることで、非常に変換効率の高い白色の発光素子を得ることができる。

### 【 0 0 3 0 】

#### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図 1 は、本発明に係る窒化物半導体発光素子の製造方法における製造工程の一例を示す模式断面図である。成長用基板 1 の表面に、バッファ層 3 と高温成長層 4 とから成る下地層 2 を形成する（図 1（a））。次に、下地層 2 上に n 型クラッド層 5、活性層 6、p 型クラッド層 7、p 型コンタクト層 8、そして、1 層以上の金属層から成る第 1 の接合層 9 を形成する（図 1（b））。ここで、第 1 の接合層 9 において、p 型コンタクト層 8 上に p 電極を形成した後、オーミック接触を得るためのアニール処理を行う。次に、1 層以上の金属層から成る第 2 の接合層 11 を表面に形成した導電性基板 10 を、第 1 の接合層 9 と第 2 の接合層 11 とが対向するように成長用基板 1 の上に積層し、加熱圧接して接合する。

### 【 0 0 3 1 】

次に、導電性基板 10 と接合した成長用基板 1 を研磨器に設置し、成長用基板 1 のラッピングを行い、成長用基板 1 と下地層 2 を除去して、n 型クラッド層 5 を露出させる（図 1（d））。

### 【 0 0 3 2 】

次に、露出させた n 型クラッド層 5 の表面をポリシングした後、n 型クラッド層 5 上に n 電極 12 を形成する一方、導電性基板 10 上には p 電極用パッド電極 13 を全面に形成する。次に、ダイシングにより発光素子をチップ状に分離する。これにより、導電性基板上に窒化物半導体層が積層され、電極が導電性基板上

に形成された発光素子を得ることができる（図1（e））。

【0033】

本発明の方法において、成長用基板には、C面、R面及びA面のいずれかを主面とするサファイヤ、スピネル（ $MgAl_2O_4$ のような絶縁性基板）、そして窒化物半導体と格子整合する酸化物基板等を挙げることができるが、サファイヤやスピネルが好ましい。さらに、成長用基板は、オフアングルしたものをを用いることが好ましい。この場合ステップ状にオフアングルしたものをを用いることにより、窒化ガリウムから成る下地層の結晶性を向上させることができる。

【0034】

また、成長用基板上に窒化物半導体層を積層する場合、下地層上にELOG（Epitaxially Lateral Overgrowth）成長させることにより結晶性の向上した窒化物半導体を得ることができる。具体的には、成長用基板上に下地層を成長させ、その下地層上にストライプ状のマスクを複数形成し、マスクの開口部から窒化物半導体を選択成長させ、横方向の成長を伴った成長により成膜された窒化物半導体層（横方向成長層）を形成する。この横方向成長層は貫通転位が低減されているので、横方向成長層の上に形成する窒化物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0035】

成長用基板としては、成長用基板となる材料の主面をオフアングルさせた基板、さらにステップ状にオフアングルさせた基板を用いるほうが好ましい。オフアングルさせた基板を用いると、表面の3次元成長が見られず、ステップ成長があらわれ表面が平坦になり易い。さらに、ステップ状にオフアングルされているサファイヤ基板のステップに沿う方向（段差方向）が、サファイヤのA面に対して垂直に形成されていると、窒化物半導体のステップ面がレーザの共振器方向と一致し、レーザ光が表面粗さにより乱反射されることが少なくなり好ましい。

【0036】

また、導電性基板は導電性を有する基板材料であれば良く、例えば、Si、SiC等の半導体から成る半導体基板、又は、金属単体基板、又は相互に非固溶あるいは固溶限界の小さい2種以上の金属の複合体から成る金属基板を用いること



ができるが、金属基板を用いることが好ましい。金属基板は、半導体基板に比べ機械的特性が優れており、弾性変形、さらには塑性変形し易く、割れにくいからである。さらに、金属基板には、A g, C u, A u, P t 等の高導電性金属から選択された1種以上の金属と、W, M o, C r, N i 等の高硬度の金属から選択された1種以上の金属と、から成るものを用いることができる。さらに、金属基板としては、C u - W あるいはC u - M o の複合体を用いることが好ましい。熱伝導率の高いC u を有し放熱性が優れているからである。さらに、C u - W の複合体の場合、C u の含有率  $x$  が  $0 < x \leq 30$  重量%、C u - M o の複合体の場合、C u の含有率  $x$  が  $0 < x \leq 50$  重量%であることが好ましい。また、C u - ダイヤ等の金属とセラミックスの複合体などを用いることができる。なお、導電性基板の厚さは、放熱性を高めるため  $50 \sim 500 \mu\text{m}$  が好ましい。

## 【0037】

また、第1の接合層は、少なくとも、p型窒化物半導体層とオーミック接触し、高い反射率を有するp電極をp型窒化物半導体層に接して有することが好ましい。p電極には、R h, A g, N i - A u, N i - A u - R h O 及びR h - I r のいずれか、より好ましくは、R h を用いることができる。ここで、p電極は、n型窒化物半導体層に比べ抵抗率の高いp型窒化物半導体層上に形成するため、p型窒化物半導体層のほぼ全面に形成することが好ましい。なお、p電極の厚さは、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  が好ましい。

## 【0038】

また、第1の接合層のp電極を形成したp型窒化物半導体層の露出面に絶縁性の保護膜を形成することが好ましい。この保護膜の材料には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  等から成る単層膜あるいは多層膜を用いることができる。さらに、その保護膜の上にA l, A g, R h 等の高反射率の金属膜を形成しても良い。この金属膜により反射率が高くなり、光の取出し効率を向上させることができる。

## 【0039】

また、第1の接合層のp電極の上に第1の共晶形成層を設けるとともに、第2の接合層に、導電性基板の主面の上に第2の共晶形成層を設けることが好ましい。

。第1及び第2の共晶形成層は、接合時に互いに拡散して共晶を形成する層であり、それぞれ、Au、Sn、Pd、In等の金属から成る。第1及び第2の共晶形成層の組合せは、Au-Sn、Sn-Pd、又はIn-Pdが好ましい。さらに好ましくは、第1の共晶形成層にSnを、そして第2の共晶形成層にAuを用いる組合せである。

## 【0040】

また、第1の接合層の第1の共晶形成層とp電極との間に、p電極側から密着層とバリア層を設けることが好ましい。密着層はp電極との間に高い密着性を確保する層であり、Ti、Ni、W及びMoのいずれかの金属が好ましい。また、バリア層は、第1の共晶形成層を構成する金属が密着層へ拡散するのを防止する層であり、PtあるいはWが好ましい。また、第1の共晶形成層の金属が密着層へ拡散するのをさらに防止するため、バリア層と第1の共晶形成層との間に、0.3 $\mu$ m程度の厚さのAu膜を形成しても良い。なお、第2の共晶層と導電性基板との間に、上記の密着層とバリア層及びAu膜を設けることが好ましい。

## 【0041】

また、接合用積層体と導電性基板とを加熱圧接する際の温度は、150℃～350℃が好ましい。150℃以上とすることにより、共晶形成層の金属の拡散が促進され均一な密度分布の共晶が形成され、接合用積層体と導電性基板との密着性を向上させることができる。350℃より大きいと、共晶形成層の金属がバリア層、さらには密着層まで拡散して、良好な密着性が得られないからである。

## 【0042】

また、導電性基板を接合後に成長用基板を除去するには、研磨、エッチング、電磁波照射、あるいはこれらの方法を組合せた方法を用いることができる。電磁波照射は、電磁波に例えばレーザーを用い、導電性基板を接合後、成長用基板の下地層の形成されていない面の全面にレーザーを照射して、下地層を分解させることにより成長用基板と下地層とを除去することができる。さらに、成長用基板と下地層とを除去した後、露出した窒化物半導体層の表面をCMP処理して所望の膜を露出させる。これにより、ダメージ層の除去や、窒化物半導体層の厚み及び表面粗さの調整を行うことができる。

## 【 0 0 4 3 】

なお、電磁波照射には、以下の方法を用いることもできる。すなわち、成長用基板上に窒化物半導体からなる下地層を形成し、次いで、その下地層を部分的に成長用基板までエッチングして凹凸を形成した後、凹凸を有する下地層上に E L O G 成長させて横方向成長層を形成する。次いで、横方向成長層の上に n 型窒化物半導体層、活性層、p 型窒化物半導体層を順次形成した後、p 型窒化物半導体層の上に導電性基板を接合する。次いで、成長用基板の下地層の形成されていない面の全面にレーザを照射して、下地層を分解させることにより成長用基板と下地層とを除去することができる。この方法によれば、電磁波照射時に窒化物半導体の分解により発生する  $N_2$  ガスが上記の凹凸と横方向成長層との間に形成された空隙に広がり、ガス圧による成長用基板の割れを防止し、さらにその割れに起因する下地層のえぐれ傷を防止して、面状態及び結晶性の良好な窒化物半導体基板を得ることができる。また、研磨による方法に比べ、作業工程を簡略化することができるので、歩留まりが向上するという効果も得られる。

## 【 0 0 4 4 】

また、成長用基板を除去した後、光の取出し効率を向上させるため、n 型窒化物半導体層の露出面を R I E により凹凸（ディンプル加工）を形成しても良い。その凹凸の断面形状は、メサ型あるいは逆メサ型、そして、平面形状は島状、格子状、矩形状、円状あるいは多角形状とすることができる。

## 【 0 0 4 5 】

また、n 型窒化物半導体層の露出面に形成する n 電極には、T i - A l - N i - A u あるいは W - A l - W - P t - A u の多層電極を用いることができる。n 電極の厚さは、0.1 ~ 1.5  $\mu m$  が好ましい。また、n 電極以外の露出面を覆うように、S i O<sub>2</sub>、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Z r O<sub>2</sub>、T i O<sub>2</sub> 等の絶縁性の保護膜を設けることが好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

なお、p 電極と n 電極は、窒化物半導体素子の一方の主面に p 電極が、他方の主面に n 電極が形成されている限り、大きさや形状は特に限定されない。好ましくは、両電極が窒化物半導体層の積層方向から見て、互いに重ならないように対

向配置されている限り、大きさや形状は特に限定されない。これにより、フェイスダウン構造の場合、発光した光を、 $n$ 電極により遮られることなく効率良く取出すことができる。例えば、 $p$ 電極を $p$ 型窒化物半導体層の概ね全面に形成した場合、 $n$ 電極を、 $n$ 型窒化物半導体層の隅部の2つ又は4つに形成しても良く、格子状に全面に形成しても良く、さらには、隅部に格子状に形成することもできる。

## 【0047】

以下、本発明に係る窒化物半導体素子の具体的構成について説明する。

## (下地層)

下地層2は、少なくとも1層以上の窒化物半導体で構成することができるが、成長用基板1上に低温成長させたバッファ層3と、そのバッファ層3上に高温成長させた高温成長層4とで構成することが好ましい。

## 【0048】

バッファ層3としては、 $Ga_iAl_{1-i}N$  ( $0 < i \leq 1$ ) からなる窒化物半導体であり、好ましくは $Al$ の割合が小さいもの、より好ましくは $GaN$ を用いることによりバッファ層上に成長させる窒化物半導体の結晶性が向上する。バッファ層の膜厚は、好ましくは $0.002 \sim 0.5 \mu m$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.2 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.02 \mu m$ である。バッファ層の成長温度は、好ましくは $200 \sim 900^\circ C$ 、より好ましくは $400 \sim 800^\circ C$ である。

## 【0049】

高温成長層4としては、好ましくはアンドープの $GaN$ 又は $n$ 型不純物をドーピングした $GaN$ を用いることができる。高温成長層の膜厚は、 $500 \text{ \AA}$ 以上、より好ましくは $5 \mu m$ 以上、さらに好ましくは $10 \mu m$ 以上である。また、高温成長層の成長温度は、 $900 \sim 1100^\circ C$ 、好ましくは $1050^\circ C$ 以上である。

## 【0050】

## (n型クラッド層)

$n$ 型クラッド層5としては、活性層6のバンドギャップエネルギーより大きくなる組成であり、活性層6へのキャリア閉じ込めが可能であれば特に限定されな

いが、 $\text{Al}_j\text{Ga}_{1-j}\text{N}$  ( $0 < j < 0.3$ ) が好ましい。ここで、さらに好ましくは、 $0.1 < j < 0.2$  である。n型クラッド層の膜厚は特に限定されるものではないが、好ましくは  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.03 \sim 0.06 \mu\text{m}$  である。また、n型クラッド層のn型不純物濃度は特に限定されるものではないが、好ましくは  $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、より好ましくは  $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  である。また、本発明においては、導電性基板を接合した後、成長用基板と下地層および高温成長層のGaNとを除去する場合、ある程度の膜厚が必要であり、その場合は  $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  とする。

## 【0051】

## (活性層)

本発明に用いる活性層6は、少なくとも、 $\text{Al}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, a+b \leq 1$ ) から成る井戸層と、 $\text{Al}_c\text{In}_d\text{Ga}_{1-c-d}\text{N}$  ( $0 \leq c \leq 1, 0 \leq d \leq 1, c+d \leq 1$ ) から成る障壁層と、を含む量子井戸構造を有する。さらに好ましくは、上記井戸層及び障壁層が、それぞれ、 $\text{Al}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$  ( $0 < a \leq 1, 0 < b \leq 1, a+b < 1$ ) と、 $\text{Al}_c\text{In}_d\text{Ga}_{1-c-d}\text{N}$  ( $0 < c \leq 1, 0 \leq d \leq 1, c+d < 1$ ) である。また、活性層における波長は  $380 \text{ nm}$  以下であり、具体的には井戸層のバンドギャップエネルギーが波長  $380 \text{ nm}$  以下のものである。

## 【0052】

活性層に用いられる窒化物半導体は、ノンドープ、n型不純物ドープ、p型不純物ドープのいずれでも良いが、好ましくは、ノンドープもしくはアンドープ、又はn型不純物ドープの窒化物半導体を用いることにより発光素子を高出力化することができる。さらに好ましくは、井戸層をアンドープとし、障壁層をn型不純物ドープとすることで、発光素子の出力と発光効率を高めることができる。

## 【0053】

ここで、量子井戸構造としては、多重量子井戸構造、単一量子井戸構造のどちらでも良い。好ましくは、多重量子井戸構造とすることで、出力の向上、及び発振閾値の低下を図ることができる。井戸層数は好ましくは1層以上4以下であり

、これにより閾値電流を低下させることができる。さらに好ましくは井戸層数を2又は3とすることにより、発光素子の出力を向上させることができる。

## 【 0 0 5 4 】

(井戸層)

本発明の発光素子に用いる井戸層には、p型不純物又はn型不純物がドーピングされていても、アンドープでも良いが、n型不純物で好ましい。発光効率を向上させるからである。一方、AlInGaInNの4元混晶では不純物濃度が大きくなると結晶性が低下するため、結晶性の良好な井戸層を形成するためには不純物濃度は低く抑える必要がある。具体的には、結晶性を最大限に良好なものとするためには井戸層をアンドープで成長させることであり、この場合、不純物濃度は $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下と実質的に不純物を含まない井戸層とすることが好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

また、n型不純物をドーピングする場合、n型不純物濃度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下 $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上の範囲でドーピングすることが好ましい。n型不純物濃度がこの範囲内であれば、結晶性の悪化を抑えながらキャリア濃度を高くすることができるので、閾値電流密度や $V_f$ を低下させることができる。また、井戸層にn型不純物をドーピングする場合、井戸層のn型不純物濃度を障壁層のn型不純物濃度とほぼ同じあるいは小さくすることが好ましい。井戸層での発光再結合を促し、発光出力が向上するからである。また、井戸層と障壁層をアンドープで成長させることもできる。また、多重量子井戸構造の場合、複数の井戸層の不純物濃度は必ずしも同一であることを要しない。

## 【 0 0 5 6 】

なお、高出力のLDやハイパワーLEDなど、大電流で素子を駆動させる高出力素子の場合、井戸層がアンドープで実質的にn型不純物を含有しないと、井戸層でのキャリアの再結合が促進されて高い効率での発光再結合が実現される。一方、n型不純物を井戸層にドーピングすると、井戸層のキャリア密度が高くなり発光再結合の確率が減少し、これにより一定出力下で駆動電流の上昇を招く悪循環が発生し、素子寿命が低下する。したがって、高出力素子では、井戸層のn型不純

物濃度を、少なくとも  $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  以下、好ましくはアンドープ又は実質的に n 型不純物を含有しない濃度とするのが好ましい。これにより、高出力で安定した駆動が可能な発光素子が得られる。

## 【0057】

以下の、発明の実施の形態に示す井戸層の構成は、波長 380 nm 以下の発光・発振が可能なバンドギャップエネルギーを有するものに好ましい構成である。

## 【0058】

本発明の発光素子に用いる井戸層は、従来の InGa<sub>x</sub>N の井戸層では困難な波長域、具体的には、Ga<sub>0.5</sub>N のバンドギャップエネルギーである波長 365 nm 付近、もしくはそれより短い波長を得るものであり、特に波長 380 nm 以下の発光・発振が可能なバンドギャップエネルギーを有するものである。従来の InGa<sub>x</sub>N の井戸層の場合、Ga<sub>0.5</sub>N のバンドギャップエネルギーである波長 365 nm 付近、例えば、波長 370 nm を得ようとする、In 組成比を 1% 以下程度に調製する必要がある。しかし、このように In 組成比が極端に小さくなると、発光効率が低下して十分な出力の発光素子が得ることができず、また成長を制御するのも困難である。本発明では Al と In を含む窒化物半導体からなる井戸層を用い、Al 組成比を大きくしてバンドギャップエネルギーを大きくし、かつ In を含有させることにより、従来効率的な発光が困難であった 380 nm の波長域においても、良好な内部量子効率や発光効率を有する発光素子を得ることができる。

## 【0059】

ここで、井戸層に用いられる InAlGa<sub>1-x-y</sub>N の 4 元混晶における In 組成比  $b$  は、好ましくは 0.02 以上 0.1 以下、より好ましくは 0.03 以上 0.05 以下である。In 組成比  $b$  の下限を 0.02 以上とすることにより 0.02 未満の場合に比べ良好な発光効率と内部量子効率を得られ、さらに 0.03 以上とすることでその効率が向上する。また、上限を 0.1 以下とすることで In を含有することによる結晶性の悪化を抑制し、さらに 0.05 以下とすることで結晶性の悪化を抑制して井戸層を形成することができるので、多重量子井戸構造のように複数の井戸層を設ける場合に各井戸層の結晶性を良好なものとすることができ

る。

#### 【0060】

また、井戸層に用いられる  $\text{InAlGa}\text{N}$  の 4 元混晶における  $\text{Al}$  組成比  $a$  は、良好な発光及び発振を得るためには、波長  $380\text{ nm}$  以下となるバンドギャップエネルギーを設ける場合には  $0.02$  以上、さらに  $\text{Ga}\text{N}$  のバンドギャップエネルギーである波長  $365\text{ nm}$  以下の場合には  $0.05$  以上が好ましい。

#### 【0061】

また、井戸層の膜厚は、好ましくは  $1\text{ nm}$  以上  $30\text{ nm}$  以下、より好ましくは  $2\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下、さらに好ましくは  $3.5\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下である。 $1\text{ nm}$  より小さいと井戸層として良好に機能せず、 $30\text{ nm}$  より大きいと  $\text{InAlGa}\text{N}$  の 4 元混晶の結晶性が低下し素子特性が低下するからである。また、 $2\text{ nm}$  以上では膜厚に大きなむらがなく比較的均一な膜質の層が得られ、 $20\text{ nm}$  以下では結晶欠陥の発生を抑制して結晶成長が可能となる。さらに膜厚を  $3.5\text{ nm}$  以上とすることで出力を向上させることができる。これは井戸層の膜厚を大きくすることで、大電流で駆動させる LD のように多数のキャリア注入に対して、高い発光効率及び内部量子効率により発光再結合がなされるものであり、特に多重量子井戸構造において効果を有する。また、単一量子井戸構造では膜厚を  $5\text{ nm}$  以上とすることで上記と同様に出力を向上させる効果が得られる。

#### 【0062】

また、井戸層の数は特に限定されないが、4 以上の場合には井戸層の膜厚を  $10\text{ nm}$  以下として活性層の膜厚を低く抑えることが好ましい。活性層を構成する各層の膜厚が厚くなると、活性層全体の膜厚が厚くなり  $V_f$  の上昇を招くからである。多重量子井戸構造の場合、複数の井戸の内、好ましくは上記の  $10\text{ nm}$  以下の範囲にある膜厚の井戸層を少なくとも 1 つ有すること、より好ましくは全ての井戸層を上記の  $10\text{ nm}$  以下とすることである。

#### 【0063】

(障壁層)

量子井戸構造の活性層において、障壁層を井戸層と交互に形成しても良く、1 つの井戸層に対して複数の障壁層を設けても良い。例えば、井戸層に挟まれた障



壁層を2層以上とし、多層膜の障壁層と井戸層とを交互に積層した構造とすることができ。

## 【0064】

また、障壁層は、井戸層の場合と同様に、好ましくはp型不純物又はn型不純物がドーピングされているか又はアンドープであること、より好ましくはn型不純物がドーピングされているか又はアンドープであることである。例えば、障壁層中にn型不純物をドーピングする場合、その濃度は少なくとも $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上が必要である。例えば、LEDでは、 $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上 $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下が好ましい。また、高出力のLEDやLDでは、 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下である。この場合、井戸層はn型不純物を実質的に含有しないか、あるいはアンドープで成長させることが好ましい。

## 【0065】

また、障壁層にn型不純物をドーピングする場合、活性層内のすべての障壁層にドーピングしても良く、あるいは、一部をドーピングとし一部をアンドープとすることもできる。ここで、一部の障壁層にn型不純物をドーピングする場合、活性層内でn型層側に配置された障壁層にドーピングすることが好ましい。例えば、n型層側から数えてn番目の障壁層 $B_n$ （nは正の整数）にドーピングすることで、電子が効率的に活性層内に注入され、優れた発光効率と内部量子効率を有する発光素子が得られる。また、井戸層についても、n型層側から数えてm番目の井戸層 $W_m$ （mは正の整数）にドーピングすることにより上記の障壁層の場合と同様の効果が得られる。また、障壁層と井戸層の両方にドーピングしても同様の効果が得られる。

## 【0066】

以下の、発明の実施の形態に示す障壁層の構成は、波長380nm以下の発光・発振が可能なバンドギャップエネルギーを有するものに好ましい構成である。

## 【0067】

本発明の発光素子においては、障壁層は井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体を用いる必要がある。特に、井戸層の発光波長が380nm以下の領域では、障壁層には一般式 $\text{Al}_c \text{In}_d \text{Ga}_{1-c-d} \text{N}$ （ $0 < c$

$\leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$ ) で表わされる  $\text{AlInGaN}$  の 4 元混晶、又は  $\text{AlGaIn}$  の 3 元混晶を用いることが好ましい。障壁層の  $\text{Al}$  組成比  $c$  は、井戸層の  $\text{Al}$  組成比  $a$  よりも大きく、 $c > a$  として、井戸層と障壁層との間に十分なバンドギャップエネルギーを設けることで、発光素子として良好な発光効率を有する量子井戸構造を形成することができる。また、障壁層が  $\text{In}$  を含有する場合 ( $d > 0$ )、 $\text{In}$  組成比  $d$  は 0.1 以下、より好ましくは 0.05 以下である。 $\text{In}$  組成比  $d$  が 0.1 を超えると、成長時に  $\text{Al}$  と  $\text{In}$  との反応が促進され結晶性が悪化して良好な膜が形成されないためである。 $\text{In}$  組成比  $d$  を 0.05 以下とすることにより、さらに結晶性を向上させて良好な膜を形成することができる。

## 【0068】

また、主に  $\text{Al}$  組成比によりバンドギャップエネルギーの差を設けること、そして障壁層の  $\text{In}$  組成比  $d$  は井戸層の  $\text{In}$  組成比  $b$  に比べ広い組成比を適用することから、 $d \geq b$  とすることも可能である。その場合、井戸層と障壁層の臨界膜厚を変化させることができるので、量子井戸構造において自由に膜厚を設定でき、所望の特性の活性層を設計することができる。

## 【0069】

障壁層の膜厚は、好ましくは井戸層の場合と同様に 1 nm 以上 30 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以上 20 nm 以下である。1 nm より小さいと均一な膜が得られず障壁層として十分に機能せず、また、30 nm より大きいと結晶性が悪化するからである。

## 【0070】

(p 型クラッド層)

p 型クラッド層 7 としては、活性層 6 のバンドギャップエネルギーより大きな組成であり、活性層 6 へのキャリアの閉じ込めができるものであれば特に限定されないが、 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-k}\text{N}$  ( $0 \leq k < 1$ ) が用いられ、特に  $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-k}\text{N}$  ( $0 < k < 0.4$ ) が好ましい。ここで、より好ましくは、 $0.15 < k < 0.3$  である。p 型クラッド層の膜厚は特に限定されないが、好ましくは  $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.04 \sim 0.08 \mu\text{m}$  である。p 型ク

ラッド層の p 型不純物濃度は、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  である。p 型不純物濃度が上記の範囲にあると、結晶性を低下させることなくバルク抵抗を低下させることができる。

## 【0071】

p 型クラッド層は、単一層でも多層膜層（超格子構造）でも良い。多層膜層の場合、上記の  $\text{Al}_k \text{Ga}_{1-k} \text{N}$  と、それよりバンドギャップエネルギーの小さい窒化物半導体層とからなる多層膜層であれば良い。例えばバンドギャップエネルギーの小さい層としては、n 型クラッド層の場合と同様に、 $\text{In}_l \text{Ga}_{1-l} \text{N}$  ( $0 \leq l < 1$ )、 $\text{Al}_m \text{Ga}_{1-m} \text{N}$  ( $0 \leq m < 1$ 、 $m > 1$ ) が挙げられる。多層膜層を形成する各層の膜厚は、超格子構造の場合は、一層の膜厚が好ましくは  $100 \text{ \AA}$  以下、より好ましくは  $70 \text{ \AA}$  以下、さらに好ましくは  $10 \sim 40 \text{ \AA}$  とすることができる。また、p 型クラッド層がバンドギャップエネルギーの大きい層と、バンドギャップエネルギーの小さい層からなる多層膜層である場合、バンドギャップエネルギーの大きい層及び小さい層の少なくともいずれか一方に p 型不純物をドーピングさせても良い。また、バンドギャップエネルギーの大きい層及び小さい層の両方にドーピングする場合は、ドーピング量は同一でも異なっても良い。

## 【0072】

(p 型コンタクト層)

p 型コンタクト層 8 は、 $\text{Al}_f \text{Ga}_{1-f} \text{N}$  ( $0 \leq f < 1$ ) が用いられ、特に、 $\text{Al}_f \text{Ga}_{1-f} \text{N}$  ( $0 < f < 0.3$ ) で構成することによりオーミック電極 9 と良好なオーミックコンタクトが可能となる。p 型不純物濃度は  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  以上が好ましい。

## 【0073】

また、p 型コンタクト層 8 は、導電性基板側で p 型不純物濃度が高く、かつ、Al の混晶比が小さくなる組成勾配を有することが好ましい。この場合、組成勾配は、連続的に組成を変化させても、あるいは、不連続に段階的に組成を変化させても良い。例えば、p 型コンタクト層 8 を、オーミック電極 9 と接し、p 型不純物濃度が高く Al 組成比の低い第 1 の p 型コンタクト層と、p 型不純物濃度が低く Al 組成比の高い第 2 の p 型コンタクト層とで構成することもできる。第 1

の p 型コンタクト層により良好なオーミック接触が得られ、第 2 の p 型コンタクト層により自己吸収を防止することが可能となる。

## 【 0 0 7 4 】

第 1 の p 型コンタクト層の組成は、 $Al_gGa_{1-g}N$  ( $0 \leq g < 0.05$ ) が好ましく、より好ましくは  $g$  が、 $0 < g < 0.01$  である。 $Al$  組成比が上記の範囲内であれば、p 型不純物を高濃度にドーピングしても不純物の不活性化を防止でき、良好なオーミック接触が得られる。また、第 1 の p 型コンタクト層の p 型不純物濃度は、好ましくは  $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{22} / cm^3$ 、より好ましくは  $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} / cm^3$  である。また、第 1 の p 型コンタクト層の膜厚は、好ましくは  $100 \sim 500 \text{ \AA}$ 、より好ましくは  $150 \sim 300 \text{ \AA}$  である。

## 【 0 0 7 5 】

また、第 2 の p 型コンタクト層の組成は、 $Al_hGa_{1-h}N$  ( $0 \leq h < 0.1$ ) が好ましく、より好ましくは  $h$  が、 $0.1 < h < 0.05$  である。 $Al$  組成比が上記の範囲内であれば、自己吸収を防止することが可能となる。また、第 2 の p 型コンタクト層の p 型不純物濃度は、好ましくは  $1 \times 10^{20} / cm^3$  以下、より好ましくは  $5 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{19} / cm^3$  である。また、第 2 の p 型コンタクト層の膜厚は、好ましくは  $400 \sim 1200 \text{ \AA}$ 、より好ましくは  $800 \sim 1200 \text{ \AA}$  である。

## 【 0 0 7 6 】

## 【実施例】

## 実施例 1.

## (成長用基板)

成長用基板として、サファイヤ (C 面) よりなる基板を用い、MOCVD 反応容器内において水素雰囲気中、 $1050^\circ\text{C}$  で表面のクリーニングを行った。

## 【 0 0 7 7 】

## (下地層)

バッファ層：続いて、水素雰囲気中、 $510^\circ\text{C}$  でアンモニアと TMG (トリメチルガリウム) を用い、基板上に  $GaN$  よりなるバッファ層 2 を約  $200 \text{ \AA}$  の膜厚

で成長させた。

【0078】

高温成長層：バッファ層成長後、TMGのみを止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる高温成長の窒化物半導体を5μmの膜厚で成長させた。

【0079】

(n型クラッド層)

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ドープしたn型 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ よりなるn型クラッド層5を400Åの膜厚で形成した。

【0080】

(活性層)

次に、温度を800℃にして、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG、TMAを用い、Siドープの $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなる障壁層、その上にアンドープの $\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる井戸層を、障壁層①／井戸層①／障壁層②／井戸層②／障壁層③の順に積層した。この時、障壁層①を200Å、障壁層②と③を40Å、井戸層①と②を70Åの膜厚で形成した。活性層は、総膜厚約420Åの多重量子井戸構造(MQW)となる。

【0081】

(p型クラッド層)

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなるp型クラッド層7を600Åの膜厚で成長させた。

【0082】

(p型コンタクト層)

続いて、p型クラッド層上に、TMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を用いて、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ より

なる第2のp型コンタクト層を $0.1\mu\text{m}$ の膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整して $\text{Mg}$ を $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ よりなる第2のp型コンタクト層を $0.02\mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

## 【0083】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、 $700^\circ\text{C}$ でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した。

## 【0084】

## (第1の接合層)

アニーリング後、ウェハを反応容器から取出し、p型コンタクト層の上にRh膜を膜厚 $2000\text{\AA}$ で形成してp電極とした。その後、オーミックアニールを $600^\circ\text{C}$ で行った後、p電極以外の露出面に絶縁性の保護膜 $\text{SiO}_2$ を膜厚 $0.3\mu\text{m}$ で形成した。

## 【0085】

次に、p電極の上に、 $\text{Ni-Pt-Au-Sn-Au}$ の多層膜を、膜厚 $2000\text{\AA}-3000\text{\AA}-3000\text{\AA}-30000\text{\AA}-1000\text{\AA}$ で形成した。ここで、Niは密着層、Ptはバリア層、Snは第1の共晶形成層、そしてPtとSnの間のAu層は、Snがバリア層へ拡散するのを防止する役割を果たし、最外層のAu層は第2の共晶形成層との密着性を向上させる役割を果たす。

## 【0086】

## (第2の接合層)

一方、導電性基板として、膜厚が $200\mu\text{m}$ で、Cu30%とW70%の複合体から成る金属基板を用い、その金属基板の表面に、Tiから成る密着層、Ptから成るバリア層、そしてAuから成る第2の共晶形成層を、この順で、膜厚 $2000\text{\AA}-3000\text{\AA}-12000\text{\AA}$ で形成した。

## 【0087】

次に、第1の接合層と第2の接合層とを対向させた状態で、接合用積層体と導電性基板とを、ヒータ温度を $250^\circ\text{C}$ でプレス加圧して加熱圧接した。これにより、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層の金属を互いに拡散させて共晶を形成させた。

## 【0088】

(成長用基板の除去)

次に、導電性基板を接合した接合用積層体から研削によってサファイア基板を除去した後、露出したバッファ層または高温成長層を研磨して、さらにn型クラッド層のAlGaIn層が露出するまで研磨して、面荒れを無くした。

## 【0089】

(n電極)

次に、n型コンタクト層上に、Ti-Al-Ti-Pt-Auから成る多層電極を、膜厚100Å-2500Å-1000Å-2000Å-6000Åで形成してn電極とした。その後、導電性基板を100μmまで研磨した後、導電性基板の裏面にp電極用のパッド電極として、Ti-Pt-Auから成る多層膜を1000Å-2000Å-3000Åで成膜した。次に、ダイシングにより素子を分離した。

## 【0090】

得られたLED素子は、サイズが1mm×1mmであり、順方向電流20mAにおいて、373nmの紫外発光を示し、出力は4.2mW、Vfは3.47Vであった。

## 【0091】

実施例2.

成長用基板の除去に際し、研磨法に代えてレーザ照射法を用いた以外は、実施例1と同様の条件により行った。

## 【0092】

(成長用基板の除去)

導電性基板を接合した接合用積層体について、サファイア基板の下地層側の反対面から、波長248nmのKrFエキシマレーザを用いて、出力600J/cm<sup>2</sup>で、レーザ光を1mm×50mmの線状にして上記の反対面全面をスキャンしてレーザを照射した。レーザ照射により下地層の窒化物半導体を分解して、サファイア基板を除去した。

## 【0093】

得られた L E D 素子は、順方向電圧 2 0 m A において、発光ピーク波長が 3 7 3 n m であり、V f は 3 . 4 7 V、発光出力は 4 . 2 m W であった。さらに、実施例 1 と比較して、サファイア基板を研磨する必要がないので、製造に要する時間を大幅に短縮することができた。従来の素子に比べ、発光出力が大きく向上した。

【 0 0 9 4 】

実施例 3 .

実施例 2 と同様の条件により、窒化物半導体素子を作製した。さらに、蛍光物質として Y A G を含有した S i O <sub>2</sub> をコーティング層として窒化物半導体素子の全面に形成した。

これにより、白色を呈し、自己吸収が少なく、変換効率の高い窒化物半導体発光素子が得られた。

【 0 0 9 5 】

実施例 4 .

実施例 2 と同様の条件により、窒化物半導体素子を作製したが、本実施例では導電性基板上に複数の窒化物半導体素子をドット状などに配列させて形成した。この複数の窒化物半導体素子の一部に露出面を設けて、パッケージングした。さらに露出面に蛍光物質として Y A G を含有した S i O <sub>2</sub> をコーティング層として形成した。

これにより、白色を呈する窒化物半導体素子が複数個配列し、大面積で白色発光する窒化物半導体発光装置ができた。これは、照明用の光源として利用可能である。

【 0 0 9 6 】

実施例 5 .

(成長用基板)

成長用基板として、サファイヤ ( C 面 ) よりなる基板を用い、M O C V D 反応容器内において水素雰囲気中、1 0 5 0 ° C で表面のクリーニングを行った。

【 0 0 9 7 】

(下地層)



バッファ層：続いて、水素雰囲気中、510℃でアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）を用い、基板上にGa<sub>2</sub>Nよりなるバッファ層2を約200Åの膜厚で成長させた。

## 【0098】

高温成長層：バッファ層成長後、TMGのみを止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGa<sub>2</sub>Nよりなる高温成長の窒化物半導体を5μmの膜厚で成長させた。

## 【0099】

（n型クラッド層）

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Nよりなるn型クラッド層5を2.5μmの膜厚で形成した。

## 【0100】

（活性層）

次に、温度を900℃にして、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG、TMAを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたAl<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>Nよりなる障壁層、その上にアンドープのIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nよりなる井戸層を、障壁層①／井戸層①／障壁層②／井戸層②／障壁層③／井戸層③／障壁層④の順に積層した。この時、障壁層①と②と③と④をそれぞれ370Å、井戸層①と②と③をそれぞれ80Åの膜厚で形成した。障壁層④のみアンドープとした。活性層は、総膜厚約1700Åの多重量子井戸構造（MQW）となる。

## 【0101】

（p型クラッド層）

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、Cp<sub>2</sub>Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなるp型クラッド層7を370Åの膜厚で成長させた。

## 【0102】

(p型コンタクト層)

続いて、p型クラッド層上に、TMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を用いて、 $\text{Mg}$ を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第2のp型コンタクト層を $0.1 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整して $\text{Mg}$ を $2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第2のp型コンタクト層を $0.02 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

【0103】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、 $700^\circ\text{C}$ でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した。

【0104】

(第1の接合層)

アニーリング後、ウェハを反応容器から取出し、p型コンタクト層の上にRh膜を膜厚 $2000 \text{ \AA}$ で形成してp電極とした。その後、オーミックアニールを $600^\circ\text{C}$ で行った後、p電極以外の露出面に絶縁性の保護膜 $\text{SiO}_2$ を膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ で形成した。

【0105】

次に、p電極の上に、Rh-Ir-Ptの多層膜を形成した。

【0106】

(第2の接合層)

一方、導電性基板として、膜厚が $200 \mu\text{m}$ で、Cu30%とW70%の複合体から成る金属基板を用い、その金属基板の表面に、Tiから成る密着層、Ptから成るバリア層、そしてPdから成る第2の共晶形成層を、この順で、膜厚 $2000 \text{ \AA}$ — $3000 \text{ \AA}$ — $12000 \text{ \AA}$ で形成した。

【0107】

次に、第1の接合層と第2の接合層とを対向させた状態で、接合用積層体と導電性基板とを、ヒータ温度を $250^\circ\text{C}$ でプレス加圧して加熱圧接した。これにより、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層の金属を互いに拡散させて共晶を形成させた。

【0108】

## (成長用基板の除去)

導電性基板を接合した接合用積層体について、サファイヤ基板の下地層側の反対面から、波長 248 nm の KrF エキシマレーザを用いて、出力 600 J/cm<sup>2</sup> で、レーザ光を 1 mm × 50 mm の線状にして上記の反対面全面をスキャンしてレーザを照射した。レーザ照射により下地層の窒化物半導体を分解して、サファイヤ基板を除去した。さらに、下地層と高温成長層と、さらには n 型 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N より成る n 型クラッド層の残り膜厚が 2.2 μm 程度になるまで研磨して面荒れを無くした。

## 【0109】

## (n 電極)

次に、n 型コンタクト層上に、Ti-Al-Ni-Au から成る多層電極を形成して n 電極とした。その後、導電性基板を 100 μm まで研磨した後、導電性基板の裏面に p 電極用のパッド電極として、Ti-Pt-Au-Sn-Au から成る多層膜を 2000 Å-3000 Å-3000 Å-30000 Å-1000 Å で成膜した。次に、ダイシングにより素子を分離した。n 電極と p 電極は、それぞれの半導体層表面の全面に亘って格子状に形成した。この時、格子間の開口部が n 側と p 側で互いに重ならないように、互い違いに形成した。

## 【0110】

得られた LED 素子は、サイズが 1 mm × 1 mm であり、順方向電流 20 mA において、365 nm の紫外発光を示し、出力は 2.4 mW、V<sub>f</sub> は 3.6 V であった。

## 【0111】

## 実施例 6.

本実施例は、実施例 1～5 の紫外発光 LED 素子と異なり、青色 LED 素子に関するものである。

## (成長用基板)

成長用基板として、サファイヤ (C 面) よりなる基板を用い、MOCVD 反応容器内において水素雰囲気中、1050℃で表面のクリーニングを行った。

## 【0112】

(下地層)

バッファ層：続いて、水素雰囲気中、510℃でアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）を用い、基板上にGaNよりなるバッファ層2を約200Åの膜厚で成長させた。

【0113】

(n型コンタクト層)

バッファ層成長後、TMGのみを止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニア、シランを用い、Siが $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaNよりなるn型コンタクト層を5μmの膜厚で成長させた。

【0114】

(n型クラッド層)

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ドープしたn型 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ よりなるn型クラッド層5を400Åの膜厚で形成した。

【0115】

(活性層)

次に、温度を800℃にして、原料ガスにTMI、TMG、TMAを用い、SiドープのGaNよりなる障壁層、その上にアンドープのInGaNよりなる井戸層を、障壁層／井戸層／障壁層／井戸層／障壁層の順に積層した。このとき、障壁層を200Å、井戸層を50Åの膜厚で形成した。活性層は、総膜厚約700Åの多重量子井戸構造(MQW)となる。

【0116】

(p型クラッド層)

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなるp型クラッド層7を600Åの膜厚で成長させた。

【0117】

(p型コンタクト層)

続いてクラッド層上にTMG、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を用いて、 $\text{Mg}$ を $2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ ドープしたGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>よりなるp型コンタクト層を0.15  $\mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

【0118】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した。

【0119】

(第1の接合層)

アニーリング後、ウェハを反応容器から取出し、p型コンタクト層の上にRh膜を膜厚2000Åで形成してp電極とした。その後、オーミックアニールを600℃で行った後、p電極以外の露出面に絶縁性の保護膜 $\text{SiO}_2$ を膜厚0.3  $\mu\text{m}$ で形成した。

【0120】

次に、p電極の上に、Ni-Pt-Au-Sn-Auの多層膜を、膜厚2000Å-3000Å-3000Å-3000Å-1000Åで形成した。ここで、Niは密着層、Ptはバリア層、Snは第1の共晶形成層、そしてPtとSnの間のAu層は、Snがバリア層へ拡散するのを防止する役割を果たし、最外層のAu層は第2の共晶形成層との密着性を向上させる役割を果たす。

【0121】

(第2の接合層)

一方、導電性基板として、膜厚が200  $\mu\text{m}$ で、Cu30%とW70%の複合体から成る金属基板を用い、その金属基板の表面に、Tiから成る密着層、Ptから成るバリア層、そしてAuから成る第2の共晶形成層を、この順で、膜厚2000Å-3000Å-12000Åで形成した。

【0122】

次に、第1の接合層と第2の接合層とを対向させた状態で、接合用積層体と導電性基板とを、ヒータ温度を250℃でプレス加圧して加熱圧接した。これにより、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層の金属を互いに拡散させて共晶を形成

させた。

【0123】

次に、導電性基板を接合した接合用積層体について、サファイア基板の下地層側の反対面から、波長248nmのKrFエキシマレーザを用いて、出力600 J/cm<sup>2</sup>で、レーザ光を1mm×50mmの線状にして上記の反対面全面をスキャンしてレーザを照射した。レーザ照射により下地層の窒化物半導体を分解して、サファイア基板を除去した。さらにn型コンタクト層が露出するまで研磨して面荒れを無くした。

【0124】

(n電極)

次に、n型コンタクト層上に、Ti-Al-Ti-Pt-Auから成る多層電極を、膜厚100Å-2500Å-1000Å-2000Å-6000Åで形成してn電極とした。その後、導電性基板を100μmまで研磨した後、導電性基板の裏面にp電極用のパッド電極として、Ti-Pt-Auから成る多層膜を1000Å-2000Å-3000Åで成膜した。次に、ダイシングにより素子を分離した。

【0125】

得られたLED素子は、サイズが1mm×1mmであり、順方向電流20mAにおいて、460nmの青色発光を呈した。

【0126】

実施例7.

実施例6と同様の条件により、窒化物半導体素子を作製した。さらに、蛍光物質としてYAGを含有したSiO<sub>2</sub>をコーティング層として窒化物半導体素子の全面に形成した。

これにより、白色を呈する窒化物半導体発光素子が得られた。

【0127】

実施例8.

実施例6と同様の条件により、窒化物半導体素子を作製したが、本実施例では導電性基板上に複数の窒化物半導体素子をドット状などに配列させて形成した。

この複数の窒化物半導体素子を一部に露出面を設けて、パッケージングした。さらに露出面に蛍光物質としてYAGを含有した $\text{SiO}_2$ をコーティング層として形成した。

これにより、白色を呈する窒化物半導体素子が複数個配列し、大面積で白色発光する窒化物半導体発光装置ができた。これは、照明用光源として利用可能である。

## 【0128】

## 実施例9.

## (成長用基板)

成長用基板として、サファイヤ(C面)よりなる基板を用い、MOCVD反応容器内において水素雰囲気中、 $1050^\circ\text{C}$ で表面のクリーニングを行った。

## 【0129】

## (下地層)

バッファ層：続いて、水素雰囲気中、 $510^\circ\text{C}$ でアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)を用い、基板上にGaNよりなるバッファ層2を約 $200\text{\AA}$ の膜厚で成長させた。

## 【0130】

高温成長層：バッファ層成長後、TMGのみを止めて、温度を $1050^\circ\text{C}$ まで上昇させ、 $1050^\circ\text{C}$ になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる高温成長の窒化物半導体を $5\mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

## 【0131】

組成傾斜層：高温成長層成長後、さらに同様の温度で、原料ガスにTMG、TM A、アンモニアを用い、組成傾斜AlGaN層を $0.4\mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。この組成傾斜層は、高温成長層とn型クラッド層との格子不整合を緩和させるためのもので、アンドープのGaNからSiを $1\times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドーブしたn型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ までAlの混晶比とSiのドーブ量とを徐々に大きくして形成した。

## 【0132】

## (n型クラッド層)

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなるn型クラッド層5を2.5  $\mu\text{m}$ の膜厚で形成した。

## 【0133】

(活性層)

次に、温度を900℃にして、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG、TMAを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ よりなる障壁層、その上にアンドープの $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ よりなる井戸層を、障壁層①／井戸層①／障壁層②／井戸層②／障壁層③／井戸層③／障壁層④の順に積層した。この時、障壁層①と②と③と④をそれぞれ200 Å、井戸層①と②と③をそれぞれ60 Åの膜厚で形成した。障壁層④のみアンドープとした。

## 【0134】

(p型クラッド層)

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{N}$ よりなるp型クラッド層7を270 Åの膜厚で成長させた。

## 【0135】

(p型コンタクト層)

続いて、p型クラッド層上に、TMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を用いて、Mgを $4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第2のp型コンタクト層を0.1  $\mu\text{m}$ の膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整してMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第2のp型コンタクト層を0.02  $\mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

## 【0136】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した。

## 【0137】



## (第1の接合層)

アニーリング後、ウェハを反応容器から取出し、p型コンタクト層の上にRh膜を膜厚2000Åで形成してp電極とした。その後、オーミックアニールを600℃で行った後、p電極以外の露出面に絶縁性の保護膜SiO<sub>2</sub>を膜厚0.3μmで形成した。

## 【0138】

次に、p電極の上に、Rh-Ir-Ptの多層膜を形成した。

## 【0139】

## (第2の接合層)

一方、導電性基板として、膜厚が200μmで、Cu15%とW85%の複合体から成る金属基板を用い、その金属基板の表面に、Tiから成る密着層、Ptから成るバリア層、そしてPdから成る第2の共晶形成層を、この順で、膜厚2000Å-3000Å-12000Åで形成した。

## 【0140】

次に、第1の接合層と第2の接合層とを対向させた状態で、接合用積層体と導電性基板とを、ヒータ温度を230℃でプレス加圧して加熱圧接した。これにより、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層の金属を互いに拡散させて共晶を形成させた。

## 【0141】

## (成長用基板の除去)

導電性基板を接合した接合用積層体について、サファイヤ基板の下地層側の反対面から、波長248nmのKrFエキシマレーザを用いて、出力600J/cm<sup>2</sup>で、レーザ光を1mm×50mmの線状にして上記の反対面全面をスキャンしてレーザを照射した。レーザ照射により下地層の窒化物半導体を分解して、サファイヤ基板を除去した。さらに、下地層と高温成長層と組成傾斜層と、さらにはn型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Nより成るn型クラッド層の残り膜厚が2.2μm程度になるまで研磨して面荒れを無くした。

## 【0142】

## (n電極)

次に、n型コンタクト層上に、Ti-Al-Ni-Auから成る多層電極を形成してn電極とした。n電極は、光取り出し効率を考慮して、全面に形成せず、開口率が70%となるように形成した。その後、導電性基板を100 $\mu$ mまで研磨した後、導電性基板の裏面にp電極用のパッド電極として、Ti-Pt-Au-Sn-Auから成る多層膜を2000Å-3000Å-3000Å-3000Å-1000Åで成膜した。次に、ダイシングにより素子を分離した。n電極とp電極は、それぞれの半導体層表面の全面に亘って格子状に形成した。この時、格子間の開口部がn側とp側で互いに重ならないように、互い違いに形成した。

## 【0143】

得られたLED素子は、図3のような断面形状であり、特性は図4であった。図4は、順方向電流に対する駆動電圧(V<sub>f</sub>)と出力の変化をパルス電流(Pulse)と直流電流(DC)とについて示したものである。この素子は、室温でパルス電流500mA(パルス幅2 $\mu$ sec、デューティー1%)において、365nmの紫外発光を示し、出力は118mW、駆動電圧4.9V、外部量子効率6.9%で、さらに室温で直流電流500mAにおいて、365nmの紫外発光を示し、出力は100mW、駆動電圧4.6V、外部量子効率5.9%であった。

## 【0144】

比較例1.

(成長用基板)

成長用基板として、サファイヤ(C面)よりなる基板を用い、MOCVD反応容器内において水素雰囲気中、1050℃で表面のクリーニングを行った。

## 【0145】

(下地層)

バッファ層：続いて、水素雰囲気中、510℃でアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)を用い、基板上にGaNよりなるバッファ層2を約200Åの膜厚で成長させた。

## 【0146】

高温成長層：バッファ層成長後、TMGのみを止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる高温成長の窒化物半導体を5μmの膜厚で成長させた。

【0147】

組成傾斜層：高温成長層成長後、さらに同様の温度で、原料ガスにTMG、TMA、アンモニアを用い、組成傾斜AlGaN層を0.4μmの膜厚で成長させた。この組成傾斜層は、高温成長層とn型クラッド層との格子不整合を緩和させるためのもので、アンドープのGaNからSiを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>NまでAlの混晶比とSiのドープ量とを徐々に大きくして形成した。

【0148】

(n型クラッド層)

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nよりなるn型クラッド層5を2.5μmの膜厚で形成した。

【0149】

(活性層)

次に、温度を900℃にして、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG、TMAを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたAl<sub>0.09</sub>Ga<sub>0.91</sub>Nよりなる障壁層、その上にアンドープのIn<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>Nよりなる井戸層を、障壁層①／井戸層①／障壁層②／井戸層②／障壁層③／井戸層③／障壁層④の順に積層した。この時、障壁層①と②と③と④をそれぞれ200Å、井戸層①と②と③をそれぞれ60Åの膜厚で形成した。障壁層④のみアンドープとした。

【0150】

(p型クラッド層)

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、Cp<sub>2</sub>Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたAl<sub>0.38</sub>Ga<sub>0.62</sub>Nよりなるp型クラッド層7を270Åの膜

厚で成長させた。

【0151】

(p型コンタクト層)

続いて、p型クラッド層上に、TMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を用いて、Mgを $4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第2のp型コンタクト層を $0.1 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整してMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第2のp型コンタクト層を $0.02 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

【0152】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、 $700^\circ\text{C}$ でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した。

【0153】

(電極)

第2のp型コンタクト層から一部をn型クラッド層が露出するまでエッチングし、n電極を形成するための面を設け、第2のp型コンタクト層上にRh電極を、露出したn型クラッド層上にTi-Al-Ni-Auを形成した。

【0154】

得られたLED素子は、図5の(a)に示す発光スペクトルを示した。実施例9によって得られた発光スペクトルは図5の(b)であり、GaNの吸収が、発光スペクトルに大きく影響することがわかる。

【0155】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の窒化物半導体素子の製造方法は、対向する二つの主面を有し、n型及びp型窒化物半導体層よりも大きな熱膨張係数を有する絶縁性成長用基板の一方の主面上に、少なくとも、n型窒化物半導体層と、活性層と、p型窒化物半導体層と、を成長させて接合用積層体を形成し、そのp型窒化物半導体層の上に1層以上の金属層から成る第1の接合層を設ける一方、対向する二つの主面を有し、n型及びp型窒化物半導体層よりも大きく、かつ成長用基板と同じか小さい熱膨張係数を有する導電性基板の一方の主面上に1層以上の金属

層から成る第2の接合層を設け、第1の接合層と第2の接合層とを対向させて、接合用積層体と導電性基板とを加熱圧接して接合し、接合用積層体から絶縁性成長用基板を除去するようにしたので、剥離の際の窒化物半導体層の欠けや割れの少なく、放熱性に優れた窒化物半導体素子を提供することが可能となる。

## 【0156】

また、本発明の製造方法は、第1の接合層がp型窒化物半導体層に接して形成されたオーミック電極層を有しているので、オーミック接触により窒化物半導体素子のVfをさらに低下させることが可能となる。

## 【0157】

また、本発明の製造方法は、第1及び第2の接合層に、それぞれ共晶形成層を設けるようにしたので、加熱により容易に接合させることができる。

## 【0158】

また、本発明の製造方法は、活性層を、InAlGaNの4元混晶から成る井戸層と、少なくともAlを含む窒化物半導体から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造で構成するようにしたので、紫外領域においても発光出力が高い窒化物半導体素子を提供することが可能となる。

## 【0159】

また、本発明の製造方法は、成長用基板の一方の主面に接して、 $Ga_eAl_{1-e}N$  ( $0 < e \leq 1$ ) から成るバッファ層と、アンドープのGaN及びn型不純物をドーピングしたGaNのいずれかから成る高温成長層と、を含む下地層を設けるようにしたので、下地層がその上に成長させる窒化物半導体の結晶性を向上させて、発光出力を向上させることができる。

## 【0160】

また、本発明の製造方法は、絶縁性成長用基板を除去後、上記バッファ層及び高温成長層を除去するようにしたので、ダメージ層の除去や、窒化物半導体層の厚み及び表面粗さの調整を容易に行うことができ、歩留まりを向上させることが可能となる。

## 【0161】

また、本発明の製造方法は、電磁波を照射して成長用基板と下地層とを除去す

るようにしたので、研磨に比べ作業工程が簡略化され、歩留まりを向上させることが可能となる。

## 【0162】

また、本発明の窒化物半導体素子は、活性層が、 $\text{InAlGaIn}$ の4元混晶から成る井戸層と、少なくともAlを含む窒化物半導体から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有し、かつ両電極が対向構造を有するので、紫外領域においても発光出力が高く、放熱性に優れた窒化物半導体素子を提供することが可能となる。

## 【0163】

また、本発明の窒化物半導体素子は、p型窒化物半導体層が、 $\text{Al}_f\text{Ga}_{1-f}\text{N}$  ( $0 < f < 1$ ) から成るp型コンタクト層を含むようにしたので、p電極との良好なオーミック接触を得られ、V<sub>f</sub>をさらに低下させることが可能となる。

## 【0164】

また、本発明の窒化物半導体素子は、p型コンタクト層が、導電性基板側でp型不純物濃度が高く、かつ、Alの混晶比が小さくなる組成勾配を有するようにしたので、良好なオーミック接触が得ることができるとともに、p型コンタクト層における自己吸収を防止することが可能となる。

## 【0165】

また、本発明の窒化物半導体素子は、p型コンタクト層が、少なくとも、p電極と接して形成された $\text{Al}_g\text{Ga}_{1-g}\text{N}$  ( $0 < g < 0.05$ ) 層と、活性層側に形成された $\text{Al}_h\text{Ga}_{1-h}\text{N}$  ( $0 < h < 0.1$ ) 層とから成り、 $\text{Al}_g\text{Ga}_{1-g}\text{N}$ 層は $\text{Al}_h\text{Ga}_{1-h}\text{N}$ 層より高いp型不純物濃度を有するようにしたので、良好なオーミック接触を維持するとともに、自己吸収を防止しながら素子特性を維持可能な膜厚を確保して、発光出力をより向上させることが可能となる。

## 【0166】

また、本発明の窒化物半導体素子は、活性層からの光の一部もしくは全部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有されたコーティング層を有しているため、様々な波長の光を発光することができる。特にYAGを含有させるこ

とで、白色光を発光することができ、照明用光源に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る窒化物半導体素子の製造方法の一実施形態における製造工程を示す模式断面図である。

【図 2】 従来の窒化物半導体素子の構造を示す模式断面図である。

【図 3】 本発明に係る窒化物半導体素子の構造を示す模式断面図である。

【図 4】 本発明に係る窒化物半導体素子の特性を示す図である。

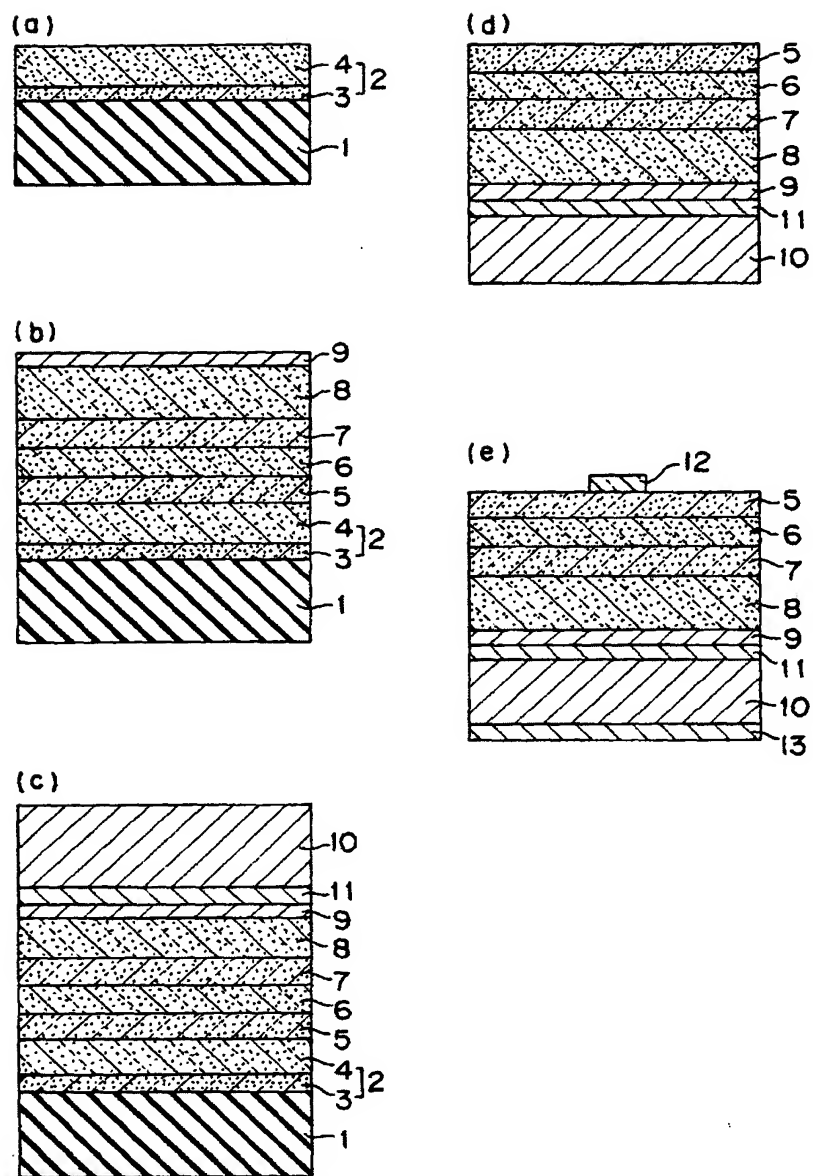
【図 5】 本発明に係る窒化物半導体素子と従来の窒化物半導体との特性を比較した図である。

【符号の説明】

1 成長用基板、2 下地層、3 バッファ層、4 高温成長層、5 n型クラッド層、6 活性層、7 p型クラッド層、8 p型コンタクト層、9 第1の接合層、10 導電性基板、11 第2の接合層、12 n電極、13 p電極用パッド電極。

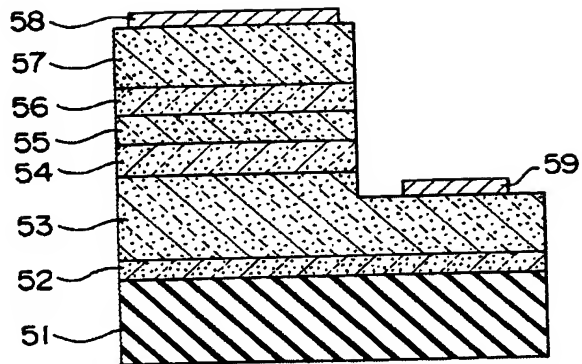
【書類名】図面

【図 1】

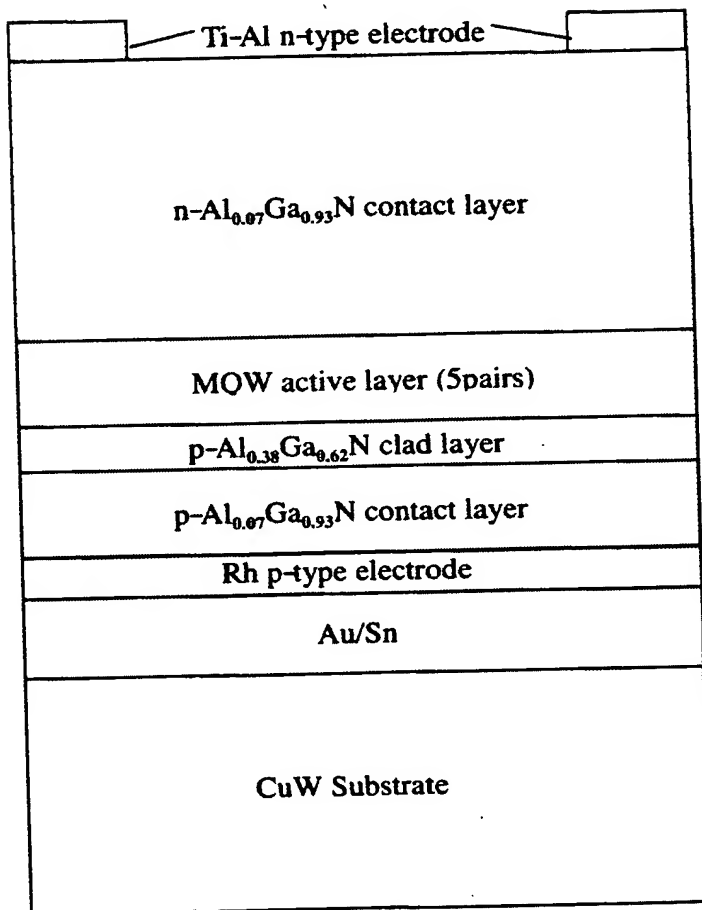




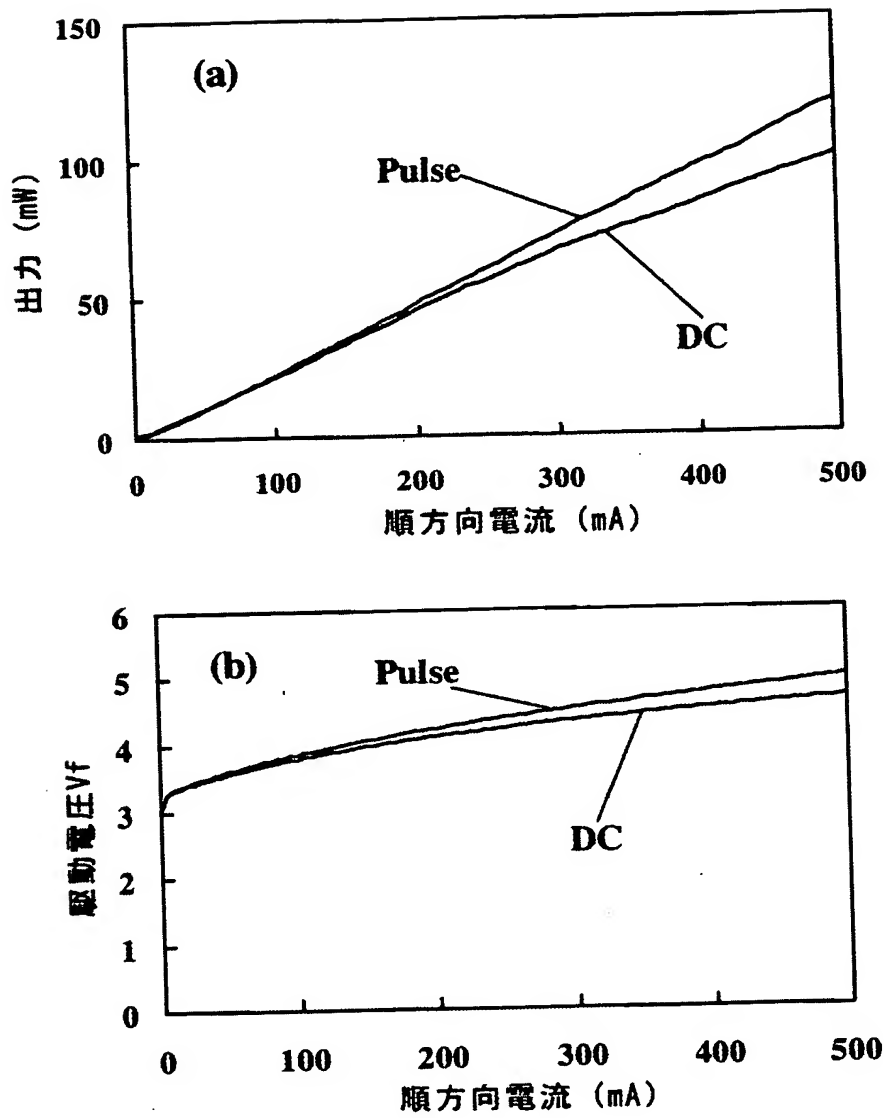
【図 2】



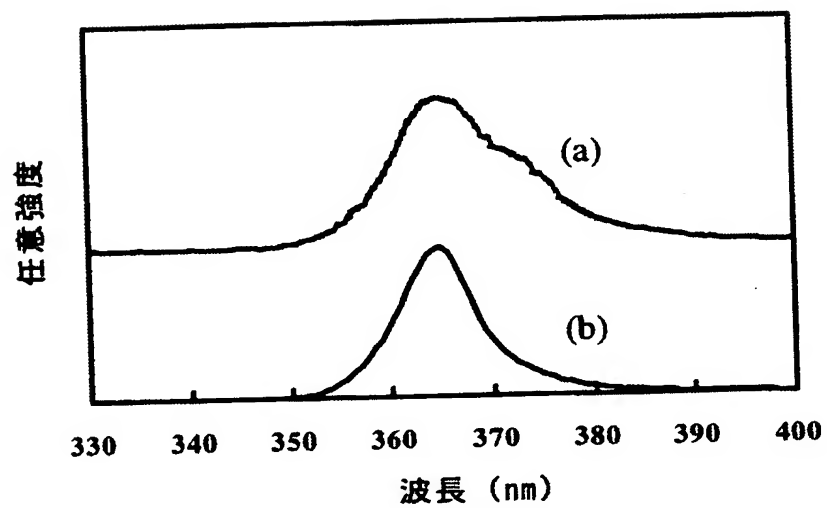
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 対向電極構造を有する窒化物半導体素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 対向する二つの主面を有し、n型及びp型窒化物半導体層よりも大きな熱膨張係数を有する絶縁性成長用基板の一方の主面上に、少なくとも、n型窒化物半導体層と、活性層と、p型窒化物半導体層と、を成長させて接合用積層体を形成する。次に、p型窒化物半導体層の上に1層以上の金属層から成る第1の接合層を設ける一方、対向する二つの主面を有し、n型及びp型窒化物半導体層よりも大きく、かつ上記成長用基板と同じか小さい熱膨張係数を有する導電性基板の一方の主面上に1層以上の金属層から成る第2の接合層を設ける。次に、第1の接合層と第2の接合層とを対向させて、接合用積層体と導電性基板とを加熱圧接して接合する。その後、接合用積層体から絶縁性成長用基板を除去して、窒化物半導体素子を得る。

【選択図】 図1

特 2 0 0 2 - 2 7 6 3 0 9

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 7 6 3 0 9	
受付番号	5 0 2 0 1 4 1 6 6 5 9	
書類名	特許願	
担当官	第五担当上席	0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 6 日	

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 9月20日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000226057]

1. 変更年月日 1990年 8月18日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 徳島県阿南市上中町岡491番地100  
氏 名 日亜化学工業株式会社